

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/58540 A01N 31/16, 31/04, A23L 3/349, 3/3472, A1 (43) Internationales A61K 7/00 Veröffentlichungsdatum: 30. Dezember 1998 (30.12.98) (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, EE, FI, GE, HU, IS, IP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, PCT/EP98/03788 (21) Internationales Aktenzeichen: (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Juni 1998 (22.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 26 429.8 23. Juni 1997 (23.06.97) DE GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71)(72) Anmelder und Erfinder: SCHÜR, Jörg, Peter [DE/DE]; Heideweg 51, D-41844 Wegberg (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: ADDITIVE FOR IMPROVING THE STORAGE LIFE OF AND/OR STABILISING MICROBIALLY PERISHABLE **PRODUCTS**

(54) Bezeichnung: ADDITIV ZUR HALTBARKEITSVERBESSERUNG UND/ODER STABILISIERUNG VON MIKROBIELL VERDERBLICHEN PRODUKTEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for improving the storage life of and/or stabilising microbially perishable products by adding additives, and to a corresponding additive.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und ein Additiv sowie dessen Verwendung zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten durch Zusatz von Additiven.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	•		•				
AL	Albanica	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Annenien	FI	Finaland	LT	Litzuen	SK	Slowakci
AT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA.	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swaziland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Techad
BA	Bosnicn-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadachikistan
BE	Belgien .	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Turkei
BG	. Bulgarien 🦿	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	Œ	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS ·	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	ΙT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NB	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	· KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen ·	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumanien		
CZ	· Tschechische Republik	LC	. St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI.	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 98/58540 PCT/EP98/03788

Additiv zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und ein Additiv sowie dessen Verwendung zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten durch Zusatz von Additiven.

Industriell bearbeitete Nahrungs- und Futtermittel, Kosmetika, Pharmazeutika und andere für mikrobielle Verderbnis anfällige Produkte müssen eine gewisse, nicht zu kurze Zeit haltbar sein, um nach einem Transport und Vertrieb über die üblichen Wege unverdorben den Verbraucher zu erreichen. Der Verbraucher erwartet darüber hinaus, daß das erworbene Produkt auch nach dem Kauf nicht sofort verdirbt, sondern, je nach Produkt, einige Tage oder Wochen auf Vorrat gehalten werden kann.

10

15

25

Unbehandelt würden die meisten Nahrungs- und Futtermittel innerhalb weniger Tage verderben, da sich Pilze und/oder Bakterien ungehindert, allenfalls durch Kühlung beeinträchtigt, auf einem für sie idealen Nährboden vermehren könnten. Typische Beispiele sind der Verderb von Brot durch Schimmelpilze, z.B. Aspergillus niger, von Fleischprodukten (z.B. Wurst) durch Enterobakterien oder Lactobacillen, die Kontamination von Geflügel durch Salmonellen und vieles andere mehr. Da Pilze einschließlich Hefen bzw. deren Sporen, Grampositive und Gramnegative Bakterien überall vorhanden sind, wo nicht durch besondere, kostspielige und industriell aus ökonomischen Erwägungen nicht anwendbare Maßnahmen ein steriles Umfeld geschaffen wird, müssen geeignete Gegenmaßnahmen getroffen werden.

25

Herkömmlicherweise werden daher Nahrungs- und Futtermittel, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier und Zellstoffe und andere verderbliche Produkte mit Konservierungsmitteln haltbar gemacht, die laut der Codex Alimentarius Liste der Food und Agriculture Organisation (FAO/WHO Food Standard Programme) in Division 3 Food Additives Preservatives 3.73 als "synthetische Konservierungsmittel" aufgeführt und meist in Form von chemischen Monosubstanzen oder deren Kombinationen eingesetzt werden.

Aus dem Stand der Technik ist eine Vielzahl von Additiven zur Konservierung von verderblichen Produkten bekannt. Hierzu zählen z.B. Additive auf der Basis von Aromastoffen, Alkoholen, organischen Säuren, Aldehyden, phenolischen Stoffen und ätherischen Ölen. Solche Zusammensetzungen sind beispielsweise in der US-Patentschrift 4.446.161, US 49 27 651, WO 94/14 414 der GB 172993 und der DE-OS 3138277 sowie in E. Lück (Chemische Lebensmittelkonservierung, Seite 1977, 1986 Springer-Verlag) beschrieben.

Die in der erwähnten Liste aufgeführten Konservierungsmittel sind bakteriostatisch und/oder fungistatisch wirksam und verbessern die Haltbarkeit wesentlich. Sie werden jedoch von vielen Verbrauchern abgelehnt, da ihre Auswirkungen auf die Gesundheit des Verbrauchers nicht bekannt sind, bzw. schädliche Einflüsse, insbesondere bei wiederholter Aufnahme über einen langen Zeitraum, nicht ausgeschlossen werden können. Nachteilig ist auch, daß alle bisher bekannten Verfahren auf der Änderung des pH-Werts oder aw-Werts beruhen.

Nachteilig bei diesen Konservierungsmitteln ist insbesondere, daß sie regelmäßig hohen Konzentrationen dem Nahrungsmittel zugegeben werden. Dadurch gelangen relativ große Mengen dieser Mittel beim Verzehr auch in den menschlichen Körper. Die Folge sind die heute vielfach gehäuft auftretenden Reaktionen in Form allergischer Erkrankungen.

Eine Alternative zur Konservierung durch Zusatz von synthetischen Konservierungsmitteln ist die thermische Inaktivierung von Keimen, z.B. durch Pasteurisieren. Unter Pasteurisieren versteht man eine thermische Behandlung von 30 bis 120 Minuten Einwirkzeit bei 70 bis 85 °C.

Die Pasteurisierung verbessert die Haltbarkeit derart behandelter Produkte erheblich, ist jedoch technisch aufwendig und verbraucht sehr viel Energie. Die Lebensfähigkeit von Sporen wird darüber hinaus oft nicht oder nur sehr unvollständig beeinträchtigt. Eine Pasteurisierung ist außerdem für temperaturempfindliche Produkte nicht anwendbar oder führt zu einem nicht unerheblichen Qualitätsverlust, da spätestens durch das oftmals notwendige zweite Thermisieren (bis zu 85 °C) der "Frischegrad" des pasteurisierten Produktes nachläßt. Außerdem sind gerade wertvolle Bestandteile von Nahrungsmitteln, Kosmetika oder Pharmazeutika, z.B. Vitamine, Aminosäuren und viele pharmazeutische Wirkstoffe, thermolabil, so daß sich eine thermische Behandlung unter den üblichen Pasteurisierungsbedingungen verbietet.

25

20

10

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Haltbarkeit ist es, das von Verderbnis bedrohte Produkt unter Stickstoff oder CO₂ luftdicht zu verpacken oder in Vakuumverpackungen bereitzustellen, wie es z.B. bei

gemahlenem Kaffee gehandhabt wird. Diese Verfahren sind jedoch teuer und aufwendig und daher für viele Nahrungsmittel nicht anwendbar.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß, ein Additiv zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten durch Zusatz von Additiven zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.
- 10 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Additiv ein Gemisch ist, das
 - a) Polyphenol, und
 - b) wenigstens einen GRAS-Aroma-Alkohol oder
 - c) Benzylalkohol und
 - d) wenigstens einen weiteren GRAS-Aroma-Alkohol
- 15 enthält,

wobei das Mischungsverhältnis der Komponenten a) zu b) sowie c) zu

d) zwischen 1:1 bis 1:10.000 und 10.000:1 bis 1:1, vorzugsweise zwischen 1:1 bis 1:1000 und 1000:1 bis 1:1 liegt. Besonders bevorzugt ist ein Mischungsverhältnis zwischen 1:1 bis 1:100 und 100:1 bis 1:1.

20

Im folgenden werden die erfindungsgemäß vorzugsweise einsetzbaren Stoffe im einzelnen näher beschrieben:

Als Polyphenol (Komponenten a)) kommen auch deren mögliche Derivate,
-salze, -säuren, -ester, -oxidasen, - frei und -verethert, -natürlich in
Betracht. Beispiele für einsetzbare Verbindungen sind:

Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin, Ppyrogallol, Hexahydrobenzol, Usninsäure, Acylpolyphenole, Lignine, Anthocyanidine, Flavone, Catechine, Tannine, Gallussäurederivate, Carnosol,

Carnosolsäure, (2,5 – Dihydroxyphenyl) Carboxyl und (2,5 – Dihydroxyphenyl) Alkylen Carboxyl, -substitutionen, -derivate, -salze, -ester, -amide, Kaffesäure, -ester, -amide, Gallotannin, Gerbsäuren, Pyrogallol, Gallus-Gelbsäuren, Flavonoide: Flavon, Flavonol, Isoflavon, Gossypetin, Myricetin, Robinetin, Apigenin, Morin, Taxi Folin, Eriodictyol, Naringin, Rutin, Hesperidin, Troxerutin, Chrysin, Tangeritin, Luteolin, Epigallocatechin-Gallat, Quercetin, Fisetin, Kaempferol, Galangin, Rotenoide, Aurone, Flavonole, -diole. Extrakte aus z. B. Camellia, Primula.

10

15

20

25

Die genannten Polyphenole werden erfindungsgemäß in Kombination mit GRAS-Aroma -Alkoholen eingesetzt. GRAS-Aroma Alkohole sind von der FDA Behörde zur Verwendung in Nahrungsmitteln als gewerbesicher anerkannt (G.R.A.S= Generaly Recongnized As Safe In Food). Hierdurch unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Alkohole insbesondere von denjenigen, die in der US-4.446.161 eingesetzt werden.

Bei den erwähnten GRAS-Aroma -Alkoholen handelt es sich um solche Alkohole, die in FEMA/FDA GRAS Flavour Substances Lists GRAS 3-15 Nr. 2001-3815 (Stand 1997) genannt sind. In dieser Liste sind natürliche und naturidentische Aromastoffe aufgeführt, die von der amerikanischen Gesundheitsbehörde FDA zur Verwendung in Nahrungsmitteln zugelassen sind (FDA Regulation 21 CFR 172.515 für naturidentische Aromastoffe (Synthetic Flavoring Substances und Adjuvants) und FDA Regulation 21 CFR 182.20 für natürliche Aromastoffe (Natural Flavoring Substances und Adjuvants).

Erfindungsgemäß kann die Komponente a) mit einem oder mehreren GRAS - Aroma-Alkoholen (Komponenten b)) verwendet werden. Bevorzugt wird erfindungsgemäß der Einsatz eines GRAS-Aroma-

Ь

Alkohols. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von zwei GRAS-Aroma-Alkoholen.

Im einzelnen können beispielsweise folgende GRAS-Aroma-Alkohole (Komponente a), c), d)) zum Einsatz kommen: Benzylalkohol, Acetoin (Acetylmethylcarbinol), Ethylalkohol (Ethanol), Propylalkohol (1-Propanol), iso-Propylalkohol (2-Propanol, Isopropanol), Propylenglykol, Glycerin, n-Butylalkohol (n-Propylcarbinol), Butylalkohol (2-Methyl-1-propanol), Hexylalkohol (Hexanol), L-Menthol, Octylalkohol (n-Octanol), Zimtalkohol (3-Phenyl-2-propen-1-01), α-10 Methylbenzylalkohol (1-Phenylethanol), Heptylalkohol (Heptanol), n-Amylalkohol (1-Pentanol), iso-Amylalkohol (3-Methyl-1-butanol), Anisalkohol (4-Methoxybenzylalkohol, p-Anisalkohol), Citronellol, n-Decylalkohol (n-Decanol), Geraniol. ß-γ-Hexenol (3-Hexenol), Laurylalkohol (Dodecanol), Linalool, Nerolidol, Nonadienol (2,6-Nonadien-1-ol), Nonylalkohol (Nonanol-1), Rhodinol, Terpineol, Borneol, Clineol (Eucalyptol), Anisol, Cuminylalkohol (Cuminol), 10-Undecen-1-ol, 1-Hexadecanol.

Zu den erfindungsgemäß besonders bevorzugten GRAS-Aroma-Alkoholen gehört Benzylalkohol. Eine demgemäß besonders bevorzugte Kombination enthält Polyphenol (Komponente a)) und Benzylalkohol (Komponente b)). Dieses Gemisch kann gegebenenfalls weitere GRAS-Aroma-Alkohole enthalten.

25

Erfindungsgemäß ist es aber auch möglich, daß anstelle des Polyphenols GRAS-Aroma-Alkohole (Komponente d)) vorliegen. D.h., es kann Benzylalkohol (Komponente c)) im Gemisch mit weiteren GRAS-Aroma-Alkoholen (Komponente d)) verwendet werden.

Das Mischungsverhältnis von Polyphenol (Komponente a)) bzw. Benzylalkohol (Komponente c)) zu den GRAS-Aroma-Alkoholen(Komponenten b) und d)) liegt vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:10.000 oder 10.000:1 und 1:1, besonders bevorzugt zwischen 1:1.000 und 1:1 oder 1:1 und 1:1.000, ganz besonders bevorzugt zwischen 1:1 bis 1:100 und 100:1 bis 1:1.

In den Komponenten a), b), c) und d) können jedoch zusätzlich verschiedene Alkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich dabei um einwertige oder mehrwertige Alkohole mit 2 bis 10 C-Atomen vorzugsweise 2 bis 7 C-Atomen.

Vorzugsweise werden solche Mengen an Polyphenol und Alkoholen eingesetzt, daß das Mischungsverhältnisvon Alkohol zu Polyphenol zwischen 1:1 und 1:1.000 oder Polyphenol zu Alkoholen zwischen 1:1 und 1:1.000, insbesondere 1:1 bis 1:100 und 100:1 bis 1:1 beträgt.

Die wie folgt Beschriebenen Komponenten in dem erfindungsgemäßen Additiv sind Aromastoffe, die in der FEMA/FDA GRAS Flavour Substances Liste als G.R.A.S (Generally Recognized As Safe In Food) 3-15 Nr. 2001-3815 (Stand 1997) anerkannt sind.

Weiterhin sind in dem erfindungsgemäßen Additiv als Komponente e)
Säuren und/oder deren pysiologisch verträgliche Salze einsetzbar.
Vorzugsweise kommen organische Säure und/oder deren Salze zum
Einsatz. Hierbei handelt es sich bevorzugt um solche Verbindungen, die 1
bis 15 C-Atome, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atome enthalten.

Im einzelnen können beispielsweise folgende Säuren zum (Komponente e)) Einsatz kommen:

Essigsäure, Aconitsäure, Adipinsäure, Ameisensäure, Apfelsäure (1-Hydroxybernsteinsäure), Capronsäure, Hydrozimtsäure (3-Phenyl-1propionsäure), Pelagonsäure (Nonansäure), Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure), Phenoxyessigsäure (Glykolsäurephenylether), Phenylessigsäure (α-Toluolsäure), Valeriansäure (Pentansäure), iso-Valeriansäure (3-Methylbutansäure), Zimtsäure (3-Phenylpropensäure), Citronensäure, Mandelsäure (Hydroxyphenylessigsäure) Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure; 2,3-Dihydroxybernsteinsäure), Fumarsäure, z.B. Milchsäure, bevorzugt.

Ferner können in dem erfindungsgemäßen Additiv als Komponente f)
 folgende Verbindungen zum Einsatz kommen:
 Als Phenole sind z.B. Thymol, Methyleugenol, Acetyleugenol, Safrol, Eugenol, Isoeugenol, Anethol, Phenol, Methylchavicol (Estragol; 3-4-Methoxyphenyl-1-propen), Carvacrol, α-Bisabolol, Fornesol, Anisol (Methoxybenzol), Propenylguaethol (5-Prophenyl-2-ethoxyphenol)
 verwendbar.

Als Acetate (Komponente g)) kommen z.B .Iso-Amylacetat (3-Methyl-1butylacetat), Benzylacetat, Benzylphenylacetat. n-Butylacetat. Cinnamylacetat (3-Phenylpropenylacetat), Citronellylacetat, Ethylacetat (Essigester), Eugenolacetat (Acetyleugenol), Geranylacetat, Hexylacetat (Hexanylethanoat), Hydrocinnamylacetat (3-Phenyl-propylacetat), Linalylacetat, Octylacetat, Phenylethylacetat, Terpinylacetat, Triacetin (Glyceryltriacetat), Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumdiacetat, Calciumacetat zum Einsatz.

Als Ester (Komponente h)) ist z.B. Allicin verwendbar.

Als Terpene (Komponente i)) kommen z.B. Campher, Limonen, ß-Caryophyllen in Betracht.

Zu den einsetzbaren Acetalen (Komponente j)) zählen z.B. Acetal, Acetaldehydibutylacetal, Acetaldehyddipropylacetal, Acetaldehyd-phenethylpropylacetal, Zimtaldehydethylenglycolacetal, Decanaldimethylacetal, Heptanaldimethylacetal, Heptanalglycerylacetal, Benzaldehydpropylenglykolacetal.

Einsetzbar sind auch Aldehyde (Komponente k)), z.B .Acetaldehyd, Anisaldehyd, Benzaldehyd, iso-Butylaldehyd (Methyl-1-propanal), Citral, Citronellal, 15 n-Caprinaldehyd (n-Decanal), Ethylvanillin, Fufurol, Heliotropin (Piperonal); Heptylaldehyd (Heptanal), Hexylaldehyd (Hexanal), 2-Hexenal (ß-Propylacrolein), Hydrozimtaldehyd (3-Phenyl-1propanal), Laurylaldehyd (Dodecanal), Nonylaldehyd (n-Nonanai), Octylaldehyd (n-Octanal), Phenylacetaldehyd (1-Oxo-2-phenylethan), 20 Propionaldehyd (Propanal), Vanillin, Zimtaldehyd (3-Phenylpropenal). Perillaaldehyd, Cuminaldehyd.

Vorzugsweise sind erfindungsgemäß auch Lösungsvermittler (Komponente I)) als Komponente in dem Additiv vorhanden. Denn bei den erfindungsgemäß eingesetzten Additiven handelt es sich im Prinzip um Aromastoffe. Die meisten der in der GRAS FEMA-Liste aufgeführten Aromastoffe sind nicht wasserlöslich, d.h. hydrophob. Werden sie in hauptsächlich fetthaltigen Nahrungsmitteln eingesetzt, so sind sie aufgrund ihres lipophilen Charakters direkt ohne Lösungsmittel

verwendbar. Der Anteil lipophiler Nahrungsmittel ist jedoch relativ gering. Um in den meistens hydrophilen Nahrungs- oder Futtermitteln, Kosmetika oder Pharmazeutika ihre Wirkung entfalten zu können, werden sie bevorzugt in Verbindung mit einem wasserlöslichen Lösungsvermittler eingesetzt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Glycerin, Propylenglycol, Wasser Speiseöle oder Fette.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind beispielsweise auch die im folgenden aufgeführten ätherischen Öle und/oder alkoholischen, glycolischen oder durch CO₂ -Hochdruckverfahren erhaltenen Extrakte (Komponente m)) aus den Pflanzen:

a) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Alkoholen:
 Melisse, Koriander, Kardamon, Eukalyptus;

b) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Aldehyden:
 Eukalyptus citriodora, Zimt, Zitrone, Lemongras, Melisse, Citronella,
 Limette, Orange;

- Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Phenolen:
 Oreganum, Thymian, Rosmarin, Orange, Nelke, Fenchel, Campher,
 Mandarine, Anis, Cascarille, Estragon und Piment;
 - d) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Acetaten:
 Lavendel;

25

15

- e) Öle bzw. Ektrakte mit hohem Anteil an Estern:
 Senf, Zwiebel, Knoblauch;
- f) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Terpenen:

Pfeffer, Pomeranze, Kümmel, Dill, Zitrone, Pfefferminz, Muskatnuß.

Das Mischungsverhältnis der Komponenten a) bzw. c) zu b), d), e), f), g), h), i), j), k), l), m), kann jeweils zwischen 1:1 bis 1:10.000 und 10.000:1 bis 1:1, vorzugsweise zwischen 1:1 bis 1:1000 und 1000:1 bis 1:1 liegen.

Die beschriebenen Additive werden vorzugsweise zur Haltbarkeitsverbesserung und Stabilisierung von folgenden Gruppen von Nahrungsmitteln verwendet:

10

15

Brot, Backwaren, Backmittel, Backpulver, Puddingpulver, Getränken, diätetischen Lebensmitteln, Essenzen, Feinkost, Fisch und Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage, Gewürzen, Mehl, Margarine, Obst und Gemüse und Produkten auf Grundlage von Obst und Gemüse, Sauerkonserven, Stärkeprodukten, Süßwaren, Suppen, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Milch-, Molkerei- und Käseprodukten, Geflügel und Geflügelprodukten, Ölen, Fetten und öl- oder fetthaltigen Produkten.

Die erfindungsgemäßen Additive sind insbesondere gegen Schimmelpilze, Hefen und Bakterien (Grampositive und Gramnegative) wirksam. Vor allem gegen pathogene Erreger (Enterobacteriaceaen, z.B. E. Coli, Salmonellen, Enterokokken, z.B. Staphylokokken, Streptokokken, wie auch gegen Verderbniserreger wie z.B. Milchsäurebakterien z.B. Lactobacillus vulgaris, Schimmelpilze, z.B. Aspergillus niger, Hefen, z.B. Endomyces tibuliger, wirken sie hervorragend. Ebenso werden die erfindungsgemäßen Additive und Viren reduzierend gegen mikrobielle Toxine, z.B. Aflatoxine, Enterotoxine.

Die Additive werden vorzugsweise in Mengen von 1 ppm bis 10 Gew.%, vorzugsweise 1 ppm bis 1,0 Gew.% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt. Besonders bevorzugte Mengen sind 0,001 Gew.% bis 0,5 Gew.%. Ganz besonders sind bevorzugt 0,002 Gew.% bis 0,25 Gew.%.

5

10

15

20

25

Es ist erfindungsgemäß überraschend, daß die Wirkung der erfindungsgemäßen Additive bereits bei Anwendung der genannten geringen Konzentrationen auftritt. Dies ist um so überraschender, als die mit den erfindungsgemäßen Additiven behandelten Nahrungsmittel eine erheblich längere Haltbarkeit aufweisen als die mit herkömmlichen Konservierungsstoffen behandelten verderblichen Produkte.

Überraschend ist auch, das die beschriebenen Vorteile schon bei mikrobischen Einwirkzeiten von weniger als 24 h, insbesondere als 60 Minuten, vorzugsweise 1 – 60 Minuten, höchst bevorzugt 5 – 15 Minuten auftreten.

Die erfindungsgemäßen Additive führen überraschenderweise zu keinen Nachteilen im Geschmack, Geruch oder Farbe bei dem behandelten Nahrungsmittel. Ein besonderer Vorteil gegenüber dem bisherigen Stand der Technik ist, daß keinerlei Verschiebungen des pH-Werts oder aw-Werts zu verzeichnen sind. D.h., die Wirkung der eingesetzten Additive ist überraschenderweise unabhängig vom pH-Wert und aw-Wert. Ebenso überraschend ist es, daß die Additive unabhängig von der Feuchtigkeit, dem Fett-, Eiweiß- und Kohlenhydratgehalt verwendbar sind. Schließlich sind die erfindungsgemäßen Kombinationen unempfindlich gegen Temperaturschwankungen im Bereich zwischen -30°C und 200°C, d.h.

sowohl kälte- als auch hitzeunempfindlich.

15

20

25

Zusätzlich zu den beschriebenen Additiven können vor, während oder nach Abschluß des Prozesses zur Herstellung, Verarbeitung oder Verpackung der Produkte deren Oberflächen und/oder deren Umgebung, insbesondere die Umgebungsluft und/oder die Oberflächen unmittelbar oder mittelbar mit den Produkten in Kontakt kommenden oder sonstige Materialien mit einem oder mehreren Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt werden. die mindestens Aromastoffe, enthalten. D.h., neben der Verwendung der Additive kann erfindungsgemäß auch eine äußerliche Behandlung mit Prozeßhilfsmitteln erfolgen.

Die in den Prozeßhilfsmitteln enthaltenen Aromastoffe sind ausschließlich Naturstoffe natürliche oder naturidentische Aromastoffe, die gemäß FEMA als sicher (GRAS - Generally Recognized As Safe) anerkannt sind. Bei der erwähnten Liste handelt es sich um FEMA/FDA GRAS Flavour Substances Lists GRAS 3-15 Nr. 2001-3815 (Stand 1997), die natürliche und naturidentische Aromastoffe aufführt, die von der amerikanischen Gesundheitsbehörde FDA zur Verwendung in Nahrungsmitteln zugelassen sind (FDA Regulation 21 CFR 172.515 für naturidentische Aromastoffe (Synthetic Flavoring Substances und Adjuvants) und FDA Regulation 21 CFR 182.20 für natürliche Aromastoffe (Natural Flavoring Die diese FDA-Normen erfüllenden Substances und Adjuvants). Aromastoffe dürfen "quantum satis" eingesetzt werden, d.h. sie dürfen bis zu der Höchstkonzentration im Nahrungsmittel enthalten sein, in der sie noch keine geruchliche oder geschmackliche Beeinträchtigung des Nahrungsmittels, dem sie zugesetzt werden, bewirken. Die gemäß FEMA aufgeführten Aromastoffe decken sich weitgehend mit den in der entsprechenden europäischen Norm COE enthaltenen Stoffen.

Erfindungsgemäß dürfen außerdem die gemäß Artikel V European Community Directive Flavourings (22.06.88) als "NAT4" klassifizierten Aromastoffe verwendet werden, vorausgesetzt, sie gelten gemäß der zuvor erwähnten FEMA GRAS-Liste als sicher. NAT4-Substanzen sind Substanzen, die unter bestimmten Voraussetzungen als naturidentisch zu deklarieren sind, z.B., wenn diese Substanzen in Verbindung und als Bestandteil mit einem natürlichen oder naturidentischen Aromastoff eingesetzt werden.

Der besondere Vorteil der Prozeßhilfsmittel ist, daß es aufgrund seiner in der FEMA GRAS-Liste aufgeführten und von der US-Gesundheitsbehörde FDA, der wohl kritischsten Gesundheitsbehörde überhaupt, als unbedenklich anerkannten Bestandteile im "quantum satis"-Konzentrationsbereich ohne weiteres Nahrungsmitteln zugesetzt werden kann.

Ein weiterer besonderer Vorteil liegt darin, daß die Prozeßhilfsmittel den Geschmack und Geruch der behandelten Produkte nicht beeinflussen.

Die erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel werden beispielsweise in Form von Schmiermitteln, Emulgier- und Reinigungsmitteln, Sprühmitteln, Vernebelungsmitteln, gasphasenaktiven Mitteln, Wärmeübertragungsmitteln sowie Schneid- oder Trennmitteln eingesetzt. Ebenso können die Prozeßhilfsmittel als Zusätze zu den genannten Mitteln eingesetzt werden.

Es ist wesentlich, daß die Prozeßhilfsmittel nicht den Nahrungsmitteln beigegeben werden bzw. mit diesen vermischt werden. Vielmehr werden nur die Oberflächen bzw. Schnittflächen der Nahrungsmittel mit den Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt. Dies kann dadurch geschehen, daß die Nahrungsmitteloberflächen bzw. Schnittflächen direkt mit den Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt werden. Ebenso ist es aber auch möglich, die Oberflächen von Geräten, Produktionsmaschinen, Verpackungseinrichtungen, Transporteinrichtungen, Verpackungsmaterialien sowie die Umgebungsluft mit dem Prozeßhilfsmittel zu versetzen.

Es ist überraschend, daß die mikrobizide Wirkung der Prozeßhilfsmittel bereits bei Anwendung geringer Konzentrationen auftritt. Nur 0,01 bis 5 g/kg, vorzugsweise 0,05 bis 2g/kg, besonders bevorzugt 0,05 bis 1g/kg Nahrungsmittel werden bei deren Beaufschlagung verwendet. Bei dem Einsatz für die Umgebungsluft werden nur 0,001 bis 10 g/m³ Luft beispielsweise eingesetzt. Für die Oberflächen von Geräten werden sogar nur 0,000001g bis 0,1 g/cm² Oberfläche verwendet.

15

20

10

Bei Einhaltung dieser Konzentrationen liegen die in den Nahrungsmitteln nachweisbaren Mengen nur bei 0,001 Gew.-%. Hingegen werden nach dem Stand der Technik regelmäßig 0,1 bis 3 Gew.-% Konservierungsstoff in den Nahrungsmitteln vorhanden sein. Trotz dieser äußerst geringen Konzentrationen ist es erfindungsgemäß überraschend, daß gegenüber herkömmlich konservierten Nahrungsmitteln eine Haltbarkeitsverlängerung von bis zu 50 % erzielt werden kann.

Es ist besonders hervorzuheben und erstaunlich, daß bereits durch Prozeßhilfsmittel die indirekt auf Nahrungsmittel aufgebracht werden, bereits 0,001 Gew.-% ausreichen, um eine Haltbarkeitsstabilisierung bzw.-verbesserung bei erhöhter Produktqualität zu erreichen.

15

Diese Wirkung ist um so überraschender, als die mikrobizide Wirkungszeit der erfindungsgemäß eingesetzten Aromastoffe unter 24 Stunden, vorzugsweise unter 12 Stunden liegt. Ganz besonders bevorzugt ist es, Prozeßhilfsmittel und Konzentrationen so auszuwählen, daß die mikrobizide Wirkungszeit unter 1 Stunde, vorzugsweise unter 15 Minuten liegt.

lm Gegensatz dazu ist es das Ziel der herkömmlichen Konservierungsstoffe, möglichst lange, d.h. über Wochen und Monate, in dem Lebensmittel wirksam zu sein. Trotz der sehr kurzen Wirkungszeiten der erfindungsgemäß eingesetzten Prozeßhilfsmittel ist die Haltbarkeit gegenüber den nach dem Stand der Technik mit herkömmlichen Konservierungsstoffen bzw. Konservierungsverfahren behandelten Lebensmitteln signifikant erhöht. Erfindungsgemäß ist demgemäß bei Kombination der oben beschriebenen Additive und des Prozeßhilfsmittels es überraschend möglich, mit erheblich geringeren Mengen zu arbeiten, als dies beim Einsatz der bisher nach dem Stand der Technik üblichen Konservierungsstoffe erforderlich war.

- Das erfindungsgemäß einsetzbare Prozeßhilfsmittel umfaßt Aromastoffe, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkohole, Aldehyde, Phenole, Acetate, Säuren, Ester, Terpene, Acetale und deren physiologisch verträglichen Salze, etherischen Ölen und Pflanzenextrakten.
- 25 Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel umfassen ein oder mehrere Aromastoffe, die aus einer oder mehreren der folgenden Gruppen ausgewählt sind:

I. Alkohole

Acetoin (Acetylmethylcarbinol), Ethylalkohol (Ethanol), Propylalkohol (1-Propanol), iso-Propylalkohol (2-Propanol, Isopropanol), Propylenglykol, Benzylalkohol, n-Butylalkohol (n-Propylcarbinol). Butylalkohol (2-Methyl-1-propanol), Hexylalkohol (Hexanol), L-Menthol, Octylalkohol (n-Octanol), Zimtalkohol (3-Phenyl-2-propen-1-01), α-Methylbenzylalkohol (1-Phenylethanol), Heptylalkohol (Heptanol), n-Amylalkohol (1-Pentanol), iso-Amylalkohol (3-Methyl-1-butanol), Anisalkohol (4-Methoxybenzylalkohol, p-Anisalkohol), Citronellol, n-Decylalkohol (n-Decanol), Geraniol, ß-γ-Hexenol (3-Hexenol), Laurylalkohol (Dodecanol), Linalool, Nerolidol, Nonadienol (2.6-Nonadien-1-ol), Nonylalkohol (Nonanol-1), Rhodinol, Terpineol, Borneol, Clineol (Eucalyptol), Anisol, Cuminylalkohol (Cuminol), 10-Undecen-1-ol, 1-Hexadecanol.

15

20

25

10

II. Aldehyde

Acetaldehyd, Anisaldehyd, Benzaldehyd, iso-Butylaldehyd (Methyl-1-propanal), Citral, Citronellal, n-Caprinaldehyd (n-Decanal), Ethylvanillin, Fufurol, Heliotropin (Piperonal), Heptylaldehyd (Heptanal), Hexylaldehyd (Hexanal), 2-Hexenal (ß-Propylacrolein), Hydrozimtaldehyd (3-Phenyl-1-propanal), Laurylaldehyd (Dodecanal), Nonylaldehyd (n-Nonanal), Octylaldehyd (n-Octanal), Phenylacetaldehyd (1-Oxo-2-phenylethan), Propionaldehyd (Propanal), Vanillin, Zimtaldehyd (3-Phenylpropenal), Perillaaldehyd, Cuminaldehyd.

III. Phenole

Thymol, Methyleugenol, Acetyleugenol, Safrol, Eugenol, Isoeugenol, Anethol, Phenol, Methylchavicol (Estragol; 3-4-Methoxyphenyl-1-propen), Carvacrol, α -Bisabolol, Fornesol, Anisol (Methoxybenzol), Propenylguaethol (5-Prophenyl-2-ethoxyphenol).

IV. Acetate

iso-Amylacetat (3-Methyl-1-butylacetat), Benzylacetat, Benzylphenylacetat, n-Butylacetat, Cinnamylacetat Phenylpropenylacetat), Citronellylacetat, (Essigester), Ethylacetat Eugenolacetat (Acetyleugenol), Geranylacetat, Hexylacetat (Hexanylethanoat), Hydrocinnamylacetat (3-Phenyl-propylacetat), Linalylacetat, Octylacetat, Phenylethylacetat, Terpinylacetat, Triacetin (Glyceryltriacetat), Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumdiacetat, 15 Calciumacetat.

V. Säuren und/oder deren pnysiologisch verträgliche Salze

Essigsäure, Aconitsäure, Adipinsäure, Ameisensäure, Apfelsäure (1-Hydroxybernsteinsäure), Capronsäure, Hydrozimtsäure (3-Phenyl-1-20 propionsäure), Pelagonsäure (Nonansäure), Milchsäure Hydroxypropionsäure), Phenoxyessigsäure (Glykolsäurephenylether), Phenylessigsäure (α-Toluolsäure), Valeriansäure (Pentansäure), iso-Valeriansäure (3-Methylbutansäure), Zimtsäure (3-Phenylpropensäure), 25 Citronensäure, Mandelsäure (Hydroxyphenylessigsäure) Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure; 2,3-Dihydroxybernsteinsäure), Fumarsäure, Tanninsäure.

VI. Ester

Allicin.

VII. Terpene

5

Campher, Limonen, ß-Caryophyllen.

VIII. Acetale

Acetal, Acetaldehydibutylacetal, Acetaldehyddipropylacetal, Acetaldehydphenethylpropylacetal, Zimtaldehydethylenglycolacetal,
Decanaldimethylacetal, Heptanaldimethylacetal, Heptanalglycerylacetal,
Benzaldehydpropylenglykolacetal.

15 IX. Polyphenol

X. Etherische Öle und/oder alkoholische, glykolische oder durch CO₂ - Hochdruckverfahren erhaltene Extrakte aus den im folgenden aufgeführten Pflanzen:

20

- a) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Alkoholen:
 Melisse, Koriander, Kardamon, Eukalyptus;
- b) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Aldehyden:
- 25 Eukalyptus citriodora, Zimt, Zitrone, Lemongras, Melisse, Citronella, Limette, Orange;
 - Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Phenolen:
 Oreganum, Thymian, Rosmarin, Orange, Nelke, Fenchel, Campher,

15

20

Mandarine, Anis, Cascarille, Estragon und Piment;

- d) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Acetaten: Lavendel:
- e) Öle bzw. Ektrakte mit hohem Anteil an Estern: Senf, Zwiebel, Knoblauch:
- f) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Terpenen:
 Pfeffer, Pomeranze, Kümmel, Dill, Zitrone, Pfefferminz, Muskatnuß.

Sofern das Prozeßhilfsmittel nur einen der genannten Aromastoffe enthält, kommen Isopropanol und Ethanol nicht zum Einsatz. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß eine Kombination von mindestens zwei der angegebenen Aromastoffe eine weitaus größere Wirkung aufweist, als bei einer Einzelsubstanz.

Die meisten der in der GRAS FEMA-Liste aufgeführten Aromastoffe sind nicht wasserlöslich, d.h. hydrophob. Werden sie in hauptsächlich fetthaltigen Nahrungsmitteln eingesetzt, so sind sie aufgrund ihres lipophilen Charakters direkt ohne Lösungsmittel verwendbar. Der Anteil lipophiler Nahrungsmittel ist jedoch relativ gering. Um in den meistens hydrophilen Nahrungs- oder Futtermitteln, Kosmetika oder Pharmazeutika ihre Wirkung entfalten zu können, werden sie bevorzugt in Verbindung mit einem wasserlöslichen Lösungsvermittler eingesetzt. Um dem Anspruch dieser Erfindung, gesundheitlich unbedenkliche Prozeßhilfsmittel zur Verfügung zu stellen, gerecht zu werden, werden ausschließlich für Nahrungsmittel zugelassene Lösungsvermittler-Aromastoffe, z.B. Alkohole verwendet.

Die Anwendung der Prozeßhilfsmittel erfolgt unverdünnt und/oder in wasserlöslichen Verdünnungen mit Wasser und/oder lebensmittelzulässigen Lösemitteln (z.B. Alkohole) und/oder in fettlöslichen Verdünnungen mit Pflanzen- (Fett)Ölen.

In den Prozeßhilfsmitteln können z. B. gut wasserlösliche Alkohole, bevorzugt in Konzentrationen von 0,1 bis 99 Gew-%, bezogen auf das Prozeßhilfsmittel, in Verbindung mit anderen Aromastoffen eingesetzt werden. Die Prozeßhilfsmittel können mehr als 50 % Bezylalkohol enthalten. Sie enthalten vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% Ethanol, Isopropanol oder Benzylalkohol oder eines Gemisches dieser Stoffe. Besonders bevorzugt ist es, wenn der Anteil der genannten Alkohole bei weniger als 30 Gew.-%, insbesondere weniger als 20 Gew.-% liegt. Sofern Prozeßhilfsmittel eingesetzt werden die Bezylalkohol und wenigstens einen weiteren Aromastoff enthalten, kann der Anteil an Benzylalkohol auch bei mehr als 50 Gew.-% liegen.

10

15

20

25

Überraschenderweise haben die Prozeßhilfsmittel, die beispielsweise nur 20 Gew.-% Ethanol oder Isopropanol in Verbindung mit Aromaaldehyden und -phenolen in Konzentrationen im Promilibereich enthalten, eine sehr stark fungizide und bakterizide Wirkung; sogar Prozeßhilfsmittel, die 1 Gew.-% der genannten wasserlöslichen Alkohole in Verbindung mit weniger als 3 ‰ Aromaaldehyd und -phenol enthalten, weisen eine 70 bis 100 %-ige mikrobizide Wirkung auf.

Aus dem Voranstehenden ergibt sich, daß die erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel überraschende mikrobizide Wirkungen auf das Umfeld der Produktion bzw. des Produktionsprozesses haben.

Bevorzugt ist dabei eine Verwendung der Prozeßhilfsmittel für die Produktion in Nahrungs- und Futtermitteln, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier und/oder Zellstoffen.

5.

20

25

In besonders bevorzugten Ausführungsformen werden die Prozeßhilfsmittel zur Haltbarkeitsverbesserung und Stabilisierung von aus der folgenden Gruppe ausgewählten Nahrungsmitteln verwendet:

Brot, Backwaren, Backmitteln, Backpulver, Puddingpulver, Getränken, diätetischen Lebensmitteln, Essenzen, Feinkost, Fisch und Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage, Gewürzen, Mehl, Margarine, Obst und Gemüse und Produkten auf Grundlage von Obst und Gemüse, Sauerkonserven, Stärkeprodukten, Süßwaren, Suppen, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Milch-, Molkerei- und Käseprodukten, Geflügel und Geflügelprodukten, Ölen, Fetten und öl- oder fetthaltigen Produkten.

Das Prozeßhilfsmittel wirkt im Umfeld des für Verderbnis anfälligen Produktes, beispielsweise eines Nahrungs- oder Futtermittels, z.B. auf Maschinenteilen, die in Kontakt mit dem zu be- oder verarbeitenden Produkt stehen, oder in der Luft. Durch den direkten Kontakt mit der Oberfläche des für Verderbnis anfälligen Produktes wirken sie auch dort, d.h. sie entfalten ihre Wirkung auf der Oberfläche oder bei Eindringen in das Produkt in diesem selbst.

Der besondere Vorteil des beschriebenen Prozeßhilfsmittels ist daher, daß es einerseits zuverlässig dekontaminiert, wobei sich seine Wirksamkeit gegen Gram-positive und Gram-negative Bakterien, Pilze WO 98/58540 PCT/EP98/03788

23

einschließlich Hefen und auch Viren erwiesen hat, während es andererseits für den Konsumenten des Nahrungsmittels keine Gefahr darstellt, da es für diesen vollkommen unschädlich ist und keinerlei mikrobizide, technologische Nachwirkung im Nahrungsmittel besitzt, denn die mikrobizide Wirksamkeit bezieht sich auf das Produktionsumfeld, das durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen von kontaminierenden Mikroorganismen befreit

Das erfindungsgemäß einsetzbare Prozeßhilfsmittel kann ein Schmiermittel sein, das gleichzeitig der Schmierung, der Dekontamination der geschmierten Teile und damit indirekt der Haltbarkeitsstabilisierung der Produkte, die mit diesen Teilen in Kontakt stehen, dient.

Erfindungsgemäß kann das Prozeßhilfsmittel weiterhin ein Emulgier-,
Trenn- oder Reinigungsmittel sein. Solche Mittel dienen der Emulgierung
und/oder Reinigung und damit auch der Dekontamination von Flächen,
Gegenständen, Maschinen, Einrichtungen, Geräten, Schneidflächen oder
-vorrichtungen, Transportvorrichtungen und ähnlichem. Es kann
außerdem zum Dekontaminieren und Reinigen von Nahrungsmitteln,
Rohstoffen, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier, Zellstoff, Vieh,
Geflügel, Fisch und Abfällen verwendet werden.

Das erfindungsgemäß verwendbare Prozeßhilfsmittel kann darüber hinaus ein Sprühmittel sein. Ein solches Sprühmittel ermöglicht eine Feinverteilung der dekontaminierenden Wirkstoffe auf allen Maschinenteilen, Transportvorrichtungen, Schneidvorrichtungen, Arbeitsflächen usw. und kann gleichzeitig dazu führen, daß unmittelbar nach dem Schneid- bzw. Trennvorgang und/oder Verpackungs-Portionierungsvorgang verpackte Lebensmittel durch eingeschlossenes

25

Sprühmittel in einem Klima mit dekontaminierenden und/oder haltbarkeitsstabilisierenden Eigenschaften aufbewahrt werden. Vernebelbzw. versprühbare Ausführungsformen sind darüber hinaus wegen des vergleichsweise geringeren Bedarfs sehr kostengünstig.

5

25

Ebenso kann das Sprühmittel in und/oder auf Verpackungen, wie z.B. Tüten, Kartons oder ähnliches eingeblasen bzw. versprüht/vernebelt werden, um so das darin verpackte Produkt länger haltbar zu machen.

- Die Sprühmittel dienen auch dazu, im Umfeld der Produktion (Umwelt, Kühlung, Lüftung, Frischluft) an hygienischen Schwachstellen (z.B. Kühlstrecken) vernebelt werden zu können, um somit die Keimzahl zu verringern, ohne daß das dort arbeitende Personal Schaden nimmt.
- 15 Ebenso können die Prozeßhilfsmittel zum Aufsprühen auf Nahrungsmittelflächen oder Schnittflächen eingesetzt werden, um die auf den Nahrungsmitteln befindlichen Verderbniserreger zu eliminieren oder zu reduzieren.
- Ferner können diese Sprühmitel in Transporteinrichtungen, Lager und Kühlräumen und ähnlichem eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform ist das Prozeßhilfsmittel ein Gasphasen-aktives Mittel, das der aktiven Dekontaminierung und/oder Desodorierung in der Gasphase in mehr oder weniger geschlossenen Systemen, wie Verpackungen, Abfallsystemen, Containersystemen, Transport- oder Lagerräumen und ähnlichem dient. Von der Wirkung des Gasphasenmittels profitieren sowohl das verpackte, im Container

WO 98/58540 PCT/EP98/03788

25

enthaltene, transportierte bzw. gelagerte Gut als auch die Luft und das jeweilige Umfeld.

Das Prozeßhilfsmittel hat sich außerdem als ein gutes Wärmeübertragungsmittel erwiesen. Mit Wärmeübertragungsmittel sind Kühl-, Heiz- und Wärmemittel gemeint, die in umlaufenden Kreislaufsystemen von flüssigen Kühl-, Heiz- und Wärmesystemen als dekontaminierende Zusätze verwendet werden können. Sie werden dabei wäßrigen oder öligen Systemen zur Verhinderung eines Wachstums von Mikroorganismen in den Flüssigkeiten zugefügt, um z.B. bei Leckagen von Kühlungen eine Kontamination zu verhindern.

10

15

25

In einer anderen Ausführungsform ist das Prozeßhilfsmittel ein Schneidoder Trennmittel für Schneidmesser und/oder Schneidvorrichtungen aller
Art und für alle verderblichen zu schneidenden Produkte, um die
Kontaminierung der Schnittstellen zu verhindern.

In der Nahrungsmittelindustrie treten oft an den Schnitt- bzw. Trennstellen von Nahrungsmitteln Kontaminationen durch Gram-negative oder Grampositive Erreger, Schimmelpilze, Hefen und andere mögliche Verderbniserreger auf, die die Haltbarkeit der geschnittenen bzw. getrennten Produkte z.T. erheblich beeinträchtigen können und damit sowohl gesundheitliche als auch ökonomische Schäden verursachen. Die Kontaminationen werden durch Rohstoffe, Produkt/Rohstoffreste, Personal durch Maschinenteile oder betriebsbedingte Prozesse oder durch die Luft eingetragen.

Herkömmlicherweise werden daher bis heute entweder die geschnittenen bzw. getrennten oder zu schneidenden bzw. zu trennenden

20

25

Nahrungsmittel pasteurisiert bzw. technisch behandelt, um sie zu dekontaminieren und damit haltbarer zu machen, oder mit Konservierungsstoffen versetzt. Wie oben bereits erwähnt, ist jedoch eine thermische Behandlung nicht in jedem Fall möglich oder zulässig und führt unter Umständen zu einer Verminderung der Qualität des Produktes.

Eine flankierende Maßnahme zur Verbesserung der Haltbarkeit von Nahrungsmitteln ist die Reinigung oder gar Desinfektion des Umfeldes mit chemischen Desinfektionsmitteln, die der Biozidregelung unterliegt. Diese Stoffe sind mehr oder weniger giftig und sollen nicht in Nahrungsmittel übertragen werden. Die chemische Desinfektion ist jedoch eine diskontinuierliche Maßnahme, die pragmatisch nur zu bestimmten Produktionszeiten an Maschinenteilen und im Umfeld eingesetzt werden kann und nach deren Durchführung ein Nachspülen mit Wasser zur Entfernung der Restsubstanzen erforderlich ist. Dementsprechend ist die direkte permanente Elimination von Verderbniserregern nicht gewährleistet.

Im Stand der Technik ist daher versucht worden, die Maschinenhygiene durch bessere Reinigungsfähigkeit oder durch Installationen zur Erzeugung bzw. Erhaltung von reiner oder keimarmer bzw. keimfreier Luft zu optimieren. Erfahrungsgemäß hat dies jedoch nicht eine erhöhte Haltbarkeit von geschnittenen bzw. getrennten Nahrungsmitteln bewirkt oder ist ökonomisch nicht mehr vertretbar oder ist praktisch nicht sicher umzusetzen.

Ein Beispiel aus der Schnittbrotindustrie zeigt, daß durch das Schneiden bzw. Trennen von Brotsorten wie Ganzteig-, Vollkorn-, Weiß-, Misch- oder Toastbrot und anschließendes Verpacken die Haltbarkeit des

15

20

25

Schnittbrotes im Gegensatz zu Ganzbrot erheblich reduziert wird. Sie liegt je nach Brotsorte zwischen 2 und 5 Tagen. Durch die heute meistens durchgeführte anschließende thermische Behandlung (Pasteurisieren in Öfen oder Mikrowellengeräten bei einer Kerntemperatur von 60 bis 90 °C) verlängert sich die Haltbarkeit von Brot normalerweise auf 4 bis ca. 20 Tage bei Verwendung normaler dampfdurchlässiger lyethylentütenverpackungen. Andere Folien, z.B. aus Polypropylen, die jedoch wesentlich teurer sind, können wegen ihrer geringeren Dampfdurchlässigkeit eine längere Haltbarkeit erreichen. Verpackungen mit Polyesterkunststoffen und einer eingegebenen stickstoffhaltigen Atmosphäre führen zu noch längerer Haltbarkeit. All diese Maßnahmen sind jedoch entweder sehr kostspielig oder nur für teure Spezialprodukte und -märkte einsetzbar und führen z.T. zu erheblichen Qualitätsverlusten des Schnittbrotes, z.B. durch Kondensatbildung in der Brottüte, zu weiche Brotkonsistenz oder zu frühes Austrocknen. Diese Maßnahmen lösen alle nicht die eigentlichen Ursachen der Kontamination durch den Schneidbzw. Trennprozeß, der sowohl die im Umfeld, wie auch die in Produkt oder an der Maschine vorhandenen möglichen Verderbniserreger durch die Schneidvorrichtung, z.B. die Schneidblätter, in das Nahrungsmittel einträgt bzw. darin verteilt.

Als Schneid- bzw. Trennhilfsmittel werden üblicherweise entweder mineralische Zusammensetzungen, die in vielen Ländern nicht mehr zugelassen sind, oder pflanzliche Schneidöle eingesetzt, die oft bereits schon in sich kontaminiert, d.h. bakteriell belastet sind. Siehe z.B. G. Schuster: Investigations on mould contamination of sliced bread, Bäcker & Konditor 27(11), S. 345-347; G. Spicher: Die Quellen der direkten Kontamination des Brotes mit Schimmelpilzen; Das Schneidöl als Faktor der Schimmelkontamination; Getreide, Mehl und Brot 32(4), S. 91-94.

Für ein Schneid- bzw. Trennmittel, das eine Dekontamination der mit dem Nahrungsmittel in Kontakt stehenden Maschinenteile während des Schneidprozesses erlaubt und dadurch eine verbesserte Haltbarkeit des Schnittgutes bewirkt, besteht daher ein dringender Bedarf, der durch das erfindungsgemäße Schneid- bzw. Trennmittel befriedigt wird.

Das Schneid- oder Trennmittel ist überall einsetzbar, wo industriell geschnitten oder getrennt wird und das Schnittgut einer Verderbnis durch Bakterien oder Pilze oder Kontamination durch Viren unterliegen kann. Dies trifft z.B. für Zellstoffe und Papier zu, besonders aber für Nahrungsoder Futtermittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Prozeßhilfsmittel zum Schneiden oder Trennen von Brot, Backwaren, Fisch und Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage, Obst und Gemüse und Produkten auf Grundlage von Obst und Gemüse, Süßwaren, Stärkeprodukten, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Käseprodukten, Geflügel und Geflügelprodukten geeignet.

20

25

10

Handelt es sich bei dem Prozeßhilfsmittel um ein Schneid- bzw. Trennmittel (z.B. zum Schneiden von Brot), so kann dieses auf üblicher Pflanzenöl-Fett-Wachsbasis unter Zusatz von mikrobiziden Prozeßhilfsmitteln auf der Basis von Aromastoffen bereitgestellt werden. Das Schneid- bzw. Trennmittel (z.B. für die Anwendung in der Fleischwaren-Industrie) kann vorzugsweise erfindungsgemäß ausschließlich aus einem oder mehreren Aromastoffen bestehen.

Den Pflanzenölen, -wachsen und -fetten können auch natürliche Emulgatoren, z.B. Lecithine in einer Konzentration von 1 bis 25 Gew.-%, beigegeben werden, wie es dem Stand der Technik entspricht. Beispielhafte Emulgatoren sind Lecithine, Zitronensäuremonoglyceride, Diacetylweinsäure, N-Acetylphosphatidylethanolamin, Phosphatidylinositol. Phosphatidylserin, Phosphatidsäuren, Phosptatidylcholin. Wird das erfindungsgemäße Schneid- bzw. Trennmittel jedoch als Emulsion auf wäßriger Basis bereitgestellt, werden Pflanzenöle, Pflanzenfette und Pflanzenwachse mit ungesättigten und gesättigten C₁₆ - C₁₈-Fettsäuren, die ebenfalls eine Viskosität von ca. 10 mPas (20 °C) bis ca. 500 mPas (20 °C) haben, verwendet.

Das beispielsweise aus den oben erwähnten Fettsäuren bzw. Ölen und Emulgatoren zusammengesetzte Schneid- und Trennmittel kann nach Mischen mit Wasser im Verhältnis von 1:1 bis 1:40 als Schneid- oder Trennemulsion (-milch) angewendet werden.

In der Praxis wird das Schneid- oder Trennmittel auf mindestens die in Kontakt mit dem Schnittgut stehenden Maschinenteile aufgebracht, um diese zu dekontaminieren. Die Mittel werden erfahrungsgemäß in Dosierungen von 1-20 g/kg Nahrungsmittel eingesetzt, wobei die Dosierung von der verwendeten Schneid- bzw. Trennvorrichtung und dem Schnittgut abhängig ist.

Die Schneid- und Trennmittel werden meistens auf die Schneid- bzw. Trennvorrichtungen aufgebracht, z.B. beim Brotschneiden auf Kreistellerscheibenschneidmaschinen aufgesprüht, mit denen z.B. Schnittbrot anschließend geschnitten wird. Erfindungsgemäß werden dabei Teile der Schneidvorrichtungen, z.B. Kreistellermesser, Band-Slicer

(rotierende Bandsägen), elektrische der mechanische Messer oder Messervorrichtungen, elektrische oder mechanische Sägen oder Sägevorrichtungen, elektrische oder mechanische Kettensägen oder Vorrichtungen benetzt, so daß das Schneid- bzw. Trennmittel auf dem entsprechenden Maschinenteil sowie auch auf der durch das Schneiden oder Trennen entstandenen Oberfläche dekontaminierend bzw. mikrobizid wirken kann.

Die vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäß einsetzbareb Schneid- und Trennmittel äußert sich in einer verlängerten Haltbarkeit des Schnittgutes, z.B. von Schnittbrot. Sie beruht nicht zuletzt darauf, daß das Schneid- und Trennmittel die Oberfläche des Schnittgutes durchdringt und auch die tieferen Schichten des geschnittenen Nahrungsmittels dekontaminiert und zwar durch die im Schneidöl enthaltenen Aromastoffe.

15

20

10

Die hier beschriebenen Aromastoffe wirken darüber hinaus mikrobizid in der Dampfphase, da die meisten Aromastoffe leicht verdampfen. Sie wirken daher im sogenannten Umfeld des Nahrungsmittels, z.B. in der Verpackung des Nahrungsmittels, wenn dieses nach den Schneidprozeß z.B. in eine Folienverpackung verpackt wird.

Dieser Prozeß der Dekontamination des Schnittgutes nach dem eigentlichen Schneidvorgang kann durch eine schwache thermische Nachbehandlung des

25

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben:

Bakteriologische Testverfahren für Additive

25

- Quantitativer Suspensionstest I (Keimträgerversuch)
- Quantitatives Suspensionstest II (Suspensionsversuch)
- quantitativer Suspensionstest III (Agardiffusionstest)
- Mikroorganismen: Aerobe Mikroorganismen (Gesamtkeimzahl), Enterobacteriaceaen, Enterokokken, Lactobacillen, Hefen, Schimmelpilze. Bei diesen Verfahren können mit unterschiedlichen Mikroorganismen, auf unterschiedlichen Nährböden Wirkungen der Additive in Abhängigkeit von der Dosierung und Einwirkzeit ermittelt werden.

Quantitativer Suspensionstest: I - Keimträger-Versuch

Suspension je nach Testkeim: Ringer Lösung

Tryptone Soja Bouillon

15 Chromcult Enterokokken Bouillon

Würze-Bouillon

Keimträger: 5 x 5 cm autoklaviertes Baumwolltuch oder Filter

20 Nähragar: Gesamt-Aerobier < Plate-Count-Agar

(Caseinpepton-Glucose-Hefeextrakt Agar)

Chromocult < Enterococcus faecalis

Enterococcus faecium

Streptococcus bovis

<u>OGYE-Selektivnährboden</u> (Hefeextrakt-Glucose - Oxytetracyclin) <u>Microorganismen</u> - Schimmelpilze) Aspergillus niger Saccharomyces

Desoxycholat - Lactose - Agar

5 Microorganismen

Lactose-positive - Escherichia coli

Lactose schwach-positive - Enterobacter (cloacae)

· Lactose - schwach-positive - Klebsiella (pneumoniae)

10 Lactose-negative - Salmonella (typhimurium u. enteritidis)

Lactose-negative - Shigella (flexneri)

Lactose-negative - Proteus (mirabilis)

Lactose-negative - Pseudomonas

Lactose-negative - Enterococcus (faecalis)

15

MRS-AGAR (Lactobacillus)

Lactobacillus vulgaris

Baird-Parker-Agar (mit Eigelb-Tellurit-Emulsion)

20 <u>Mircoorganismen</u>

Staphylococcus aureus

Staphylococcus epidermidis

Micrococcus (Enterococcus faecium)

25 Bacillus subtilis

Hefen: Endomyces tibuliger

Cereus-Selektivagar nach Mossel (mit Eigelbemulsion)

Microorganismen

Bacillus cereus

Bacillus cereus

Bacillus subtilis

5 Escherichia coli

Pseudomonas aeruginosa

Proteus mirabilis

Staphylococcus aureus

10 Desoxycholat-Lactose-Agar

Microorganismen

Lactose-positiv-Escherichia coli

Lactose-schwach-positiv - Enterobacter (cloacae)

15 Lactose-schwach-positiv - Klebsiella (pneumaniae)

Lactose-negativ - Salmonella (typhimurium u. enteritidis)

Lactose-negativ - Shigella (flexneri)

Lactose-negativ - Proteus (mirabilis)

20 Lactose-negativ - Pseudomonas (Enterococcus faecalis)

TGE-Agar (Caseinpepton-Glucose-Fleischextrakt-Agar)

Microorganismen.

25 Staphylococcus aureus

Streptococcus agalactiae

Enterococcus faecalis

Escherichia coli

Salmonella typhimurium:

Pseudomonas aeruginosa
Bacillus cereus

Suspensionstest

Quantitativer Keimträgerversuch -

5

Sonstige: Spezialnährböden und Differenzierungen

Für: Clostridien, Listerien u. a. Kontamination der Keimträger

Die Kontamination der Keimträger erfolgt nach Einlegen in eine sterile Glasschale durch Übergießen der Testkeimsuspension (≥ 10⁶/pro ml).

Nach 1-10 min. langer Lagerung werden die Keimträger in einer mit sterilem Filterpapier ausgelegten Glasschale verteilt und im Brutschrank bei 36°C ± 1° C getrocknet.

15

25

Prüfung

Die kontaminierten und getrockneten Keimträger werden in sterile Glasschalen gelegt und mit je (gr. %/Rezep.) getränkt; 1 h gelagert und für den jeweils vorgesehenen Agar/Testkeim gelegt und im Brutschrank unter der vorgeschriebenen Temperatur bebrütet.

Nach der empfohlenen (Zeit/Bebrütung) werden die Keimträger bei 9facher Verdünnung (je nach Testkeim) von 10¹ bis 10⁸ verdünnt und in den jeweiß vorgesehenen Agar im Plattengußverfahren eingegeben.

Berechnung:

10

20

Alle die zwischen bis 200 Kolonien aufweisen. Bestimmt mittels des gewichteten arithmetischen Mittels:

$$\overline{C} = \sum_{c} c$$

$$= x d$$

$$n_1 \times 1 + n_2 \times 0.1$$

- C = Anzahl der kolonienbildenden Einheiten je ml/g
- ∑ c = Summe der Kolonien aller Petrischalen, die zur Berechnung herangezogen werden
- n_1 = Anzahl der Petrischalen der niedrigsten Verdünnungsstufe, die zur Berechnung herangezogen werden (n_1 = 2 bei 2 Petrischalen)
 - n₂ = Anzahl der Petrischalen der nächsthöheren Verdünnungsstufe, die zur Berechnung herangezogen werden
 - d = Faktor der niedrigsten ausgewerteten Verdünnungsstufe, die auf n₁ bezogene Verdünnungsstufe

25 Quantitativer Suspensionstest II - Suspensionsversuch

 a) Testkeimsuspension mit gewünschtem Testkeim, z.B. 10⁶/ml beimpften 1-60 min einwirken. Gewünschte zu prüfende Rezeptur in vorgesehene Keimsuspensionsröhrchen (unterschiedliche prozentuale Mengen) eingeben. Einwirkzeiten abwarten und in die je nach Keim entsprechenden Agarplatten eingießen oder beimpfen.

- 5 b) Testkeimsuspension vor dem Beimpfen der Testkeime (siehe a) mit der gewünschten zu prüfenden Rezeptur behandeln (siehe a). Einwirkzeiten abwarten und dann mit jeweiligen Testkeimen beimpfen und je nach Testkeim die entsprechenden Agarplatten beimpfen, oder eingießen.
- 10 Quantitativer Suspensionstest III:

AGAR-DIFFUSIONSTEST

Man gieße Nähragarplatten, die z.B. 10⁴ Microorganismen/ml enthalten.

Ein steriles Filterpapierblättchen (10 mm) wird mit der zu prüfenden Rezeptur getränkt und auf die Nähragarplatte gelegt.

Nach der Inkubation von (Zeit/Temperatur je nach Keim) wird die Bildung eines Hemmhofes als positive Reaktion abgelesen.

Rezepturbeispiele

Bakteriologische Wirksamkeit

Milc	Benz	Gly	Prop	Stand der	Rezeptur
hsä	yl-	ceri	ylen-	Technik	
ure	Alko-	n	glykol	- Beispiele -	
	hol				
10 ⁷	10 ⁸	10 ⁶	10 ⁹	5 min. E.Z.	Gesamt-
10 ⁷	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹	15 min. E.Z.	keimzahl
10 ⁷	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹	60 min. E.Z.	
				10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ⁶	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁸	5 min. E.Z.	Entero-
10 ⁶	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁸	15 min. E.Z.	bakterien
10 ⁶	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁸	60 min. E.Z.	
				10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ⁷	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸	5 min. E.Z.	Entero-
10 ⁷	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁸	15 min. E.Z.	kokken
10 ⁷	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁸	60 min. E.Z.	
				10 ⁸ / ml	Kontrolle
10⁵	10⁵	10 ⁵	10 ⁵	5 min. E.Z.	Lacto-
10⁴	10⁵	10 ⁵	10 ⁵	15 min. E.Z.	bacillen
10⁴	10 ⁵	10⁵	10 ⁵	60 min. E.Z.	·
				10 ⁵ / ml	Kontrolle
10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10⁵	5 min. E.Z.	Hefen
10⁵	10⁴	10 ⁵	10⁵	15 min. E.Z.	
10 ⁵	10⁴	10 ⁵	10⁵	60 min, E.Z.	
		•		10 ⁵ / ml	Kontrolle

10 ⁵ 10 ⁵ 10 ⁵	10 ⁵ 10 ⁴ 10 ⁴	10 ⁵ 10 ⁵ 10 ⁵	10 ⁵ 10 ⁵ 10 ⁵	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Schimmel- pilze
				10 ⁵ / ml	Kontrolle

Zeichenerklärung:

(KBE) Kolonienbildende Einheiten/gr oder ml

3.	2.	1 b	1 a	Erfindung	Rezep-
Tannin	Tannin	Tannin	Tanni	- Beispiele	tur
1 T	1 Ţ	1 T	n	-	
Benzyl	Benzyl	Benzyl		1a	
-	-	-			•
alkoho	alkoho	alkoho		· 1b	
I 100 T	1	ł			
·	3 T	1 T			
10 ³	10²	10²	10 ⁶	5 min. E.Z.	Ge-
10 ³	10²	10²	10 ⁶ .	15 min. E.Z.	samt-
10 ³	10²	10 ³	10 ⁶	60 min. E.Z.	keim-
				·	zahl
				10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ²	10 ¹	10²	10 ⁶	5 min. E.Z.	Entero-
10²	10 ¹	10 ¹	10 ⁶	15 min. E.Z.	Bak-
10 ²	10 ¹	10 ¹	10 ⁶	60 min. E.Z.	terien
				10 ⁸ / ml	Kontrolle
· 10³	10⁴	10 ³	10 ⁷	5 min. E.Z.	Entero-
10²	10 ³	10²	10 ⁶	15 min. E.Z.	Kokken
10³	10 ²	10¹	10 ⁶	60 min. E.Z.	
				10 ⁸ / ml	Kontrolle
10²	10¹	10²	10 ⁵	5 min. E.Z.	Lacto-
10²	10¹	10 ¹	10⁴	15 min. E.Z.	bacille
10²	10 ¹	10 ¹	10 ⁴	60 min. E.Z.	
				10 ⁵ / ml	Kontrolle

	10²	10 ¹	10 ¹	10⁴	5 min. E.Z.	Hefen
	10 ²	10 ¹	10¹	10⁴	15 min. E.Z.	
·	10 ¹	10 ¹	10¹	10⁴	60 min. E.Z.	
					10 ⁵ / ml	Kontrolle
	10 ¹	10 ¹	10 ¹	10⁴	5 min. E.Z.	Schim-
	10²	10 ¹	10 ¹	10⁴	15 min. E.Z.	mel-
	10 ¹	10 ¹	10 ¹	10⁴	60 min. E.Z.	Pilze
L					10 ⁵ / ml	Kontrolle

	9.	8.	7.	6.	5.	4.	I	Re-
	Tan-	Tan-	Tan	Tan	Tanni	Tannin 1	Erfindun	zep-
	nin	nin	-nin	-nin	n	т	g	tur
	100	100	100	3 T	1 T	Benzyl-	-	
	0 T	ОТ	Т	Ben	Benz	alkohol	Beispiel	
	Ben	Ben	Ben	zyl-	yl-	1.000 T	e -	
	-zyl-	-zyl-	zyl-	alko	alkoh			
	alko	alko	al-	hol	ol100			
	-hol	-hol	ko-	1 T	00 T			
1	1 T	1 T	hol					
	·		1 T					
	10⁵	10⁴	10 ⁴	10³	10 ³	10 ³	5 min.	Ge-
l	10⁴	10 ⁵	10⁴	10³	10 ³	10 ³	E.Z.	samt-
	10⁴	10⁴	10⁴	10³	10 ³	10⁴	15 min.	Keim
							E.Z.	zahl
						·	60 min.	
	_						E.Z.	
							10 ⁸ / ml	Kontrol-
L		I						

	,					Υ	
10⁴	10⁴	10 ³	10 ³	10 ³	10 ³	5 min.	Enter
10⁴	10 ³	10 ³	10²	10 ³	10²	E.Z.	0-
10 ³	10 ³	10 ³	10²	10 ³	10²	15 min.	Bak-
						E.Z.	te-
			.			60 min.	rien
						E.Z.	
						10 ⁸ / ml	Kon-
							trolle
10⁴	10⁴	10 ⁴	10 ³	10 ³	10⁴	5 min.	Ente-
10⁴	10⁴	10 ⁵	10⁴	10 ³	10 ³	E.Z.	ro-
10⁴	10⁴	10 ⁵	10⁴	10²	10 ³	15 min.	Kok-
				-		E.Z.	ken
						60 min.	
						E.Z.	
						10 ⁸ / ml	Kon-
							trolle
10⁴	10 ⁴	. 10⁴	10 ³	10⁴	10 ³	5 min.	Lacto
10 ⁴	10 ³	10⁴	10⁴	10 ³	10²	E.Z.	-
10⁴	10 ³	10⁴	10 ³	10²	10²	15 min.	Bacil-
		,				E.Z.	le
						60 min.	
						. E.Z.	
		·				10 ⁵ / ml	Kon-
							trolle

10 ³ 10 ³ 10 ³	10 ³ 10 ² 10 ²	10 ³ 10 ³ 10 ³	10 ⁴ 10 ⁴ 10 ³	10 ³ 10 ² 10 ²	10² 10¹ 10¹	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	He- fen
						10 ⁵ / ml	Kon- trolle
10 ³ 10 ⁴ 10 ⁴	10⁴ 10⁴ 10⁴	10 ³ 10 ³ 10 ³	10 ³ 10 ³ 10 ³	10 ² 10 ² 10 ¹	10 ¹ 10 ¹ 10 ¹	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Schi mmel - Pilze
						10 ⁵ / ml	Kon- trolle

11.	10.	Erfindung	Rezeptur
Benzylalkohol	Benzylalkohol 1	- Beispiele -	
1Ť	Т	1b	
Propylenglykol	Propylenglykol		
10 T	1 T	i i	
10 ³	10 ³	5 min. E.Z.	Gesamt-
· 10⁴	10 ³	15 min. E.Z.	keimzahl
10⁴	10⁴	60 min. E.Z.	
		10 ⁸ / ml	Kontrolle

10 ³	10 ³	5 min. E.Z.	Entero-
10⁴	10 ³ .	15 min. E.Z.	bakterien
10 ³	10²	60 min. E.Z.	
	·	10 ⁸ / ml	Kontrolle
10⁴	10⁴	5 min. E.Z.	Entero-
10⁴	10 ³	15 min. E.Z.	kokken
10⁴	10 ³	60 min. E,Z.	·
		10 ⁸ / ml	Kontrolle
. 10⁴	10 ³	5 min. E.Z.	Lacto-
10 ³	10 ³	15 min. E.Z.	bacille
10 ³	10 ³	60 min. E.Z.	·
		10 ⁵ / ml	Kontrolle
. 10⁴	10 ³	5 min. E.Z.	Hefen
10 ³	10 ³	15 min. E.Z.	
10 ³	10 ³	60 min. E.Z.	
		10 ⁵ / ml	Kontrolle
10 ³	10 ³	5 min. E.Z.	Schimmel-
10 ³	10 ³	15 min. E.Z.	pilze
10³	10 ³	60 min. E.Z.	
		10 ⁵ / ml	Kontrolle

·				
14.	13.Benz	12	Erfindung	Rezeptur
Benzyl-	yl-	Benzyl-	- Beispiele	
alkohol 1	alkohol 1	alkohol 1	-	
T	Т	Т	1b	
Propylen	Propylen	Propylen		
-	-	<u>.</u> .		
glykol	glykol	glykol		
10.000 T	1.000 T	100 T		
10⁵	10 ⁵	10⁴	5 min. E.Z.	Gesamt-
10⁵	10⁴	1′0⁴	15 min. E.Z.	keimzahl
10⁵	10⁴	10 ⁵	60 min. E.Z.	
-			10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ⁵	10 ⁵	10⁴	5 min. E.Z.	Entero-
· 10⁵	10⁴	10⁴	15 min. E.Z.	bakterien
10⁴	10⁴	10⁴	60 min. E.Z.	
		" , 	10 ⁸ / mi	Kontrolle
10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	5 min. E.Z.	Entero-
· 10⁵	10⁵	10⁵	15 min. E.Z.	kokken
10 ⁵	10 ⁵	10⁵	60 min. E.Z.	
	•	, · 	10 ⁸ / ml	Kontrolle
10⁴	10⁵	10⁴	5 min. E.Z.	Lacto-
10⁴	10⁴	10⁴	15 min. E.Z.	bacille
10⁴ .	10⁴	10 ³	60 min. E.Z.	
			10 ⁵ / ml	Kontrolle

10⁴	10⁴	10⁴	5 min. E.Z.	Hefen
10⁴	10⁴	10⁴	15 min. E.Z.	
10⁴	10⁴	10⁴	60 min. E.Z.	
			10 ⁵ / ml	Kontrolle
10⁴	10⁴	10⁴	5 min. E.Z.	Schimmel-
10⁴	10⁴	10⁴	15 min. E.Z.	pilze
10⁴	10 ³	10 ³	60 min. E.Z.	
		,	10 ⁵ / ml	Kontrolle

16.	15.	Erfindung	Rezeptur
Benzyl-	Benzyl-	- Beispiele -	
alkohol	alkohol 10	1b	
100 T	Т	1c	
Glycerin	Glycerin 1		
1 T	Т		
10 ⁵	10⁴	5 min. E.Z.	Gesamt-
10 ⁵	10⁴	15 min. E.Z.	keimzahl
10 ⁵	10⁴	60 min. E.Z.	
		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ⁵	10⁴	5 min. E.Z.	Entero-
10⁴	10 ⁴	15 min. E.Z.	bakterien
10⁴	10⁴	60 min. E.Z.	
*		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10⁵	10⁴	5 min. E.Z.	Entero-
. 10 ⁵	10⁴	15 min. E.Z.	kokken
10⁴	10⁴	60 min. E.Z.	

			•
		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10⁴	10⁴	5 min. E.Z.	Lacto-
10⁴	10⁴	15 min. E.Z.	bacille
10⁴	10 ³	60 min. E.Z.	
		10 ⁵ / ml	Kontrolle
10⁴	10⁴	5 min. E.Z.	Hefen
10⁴	10⁴	15 min. E.Z.	
10⁴	10 ³	60 min. E.Z.	
		10 ⁵ / ml	Kontrolle
10⁴	10⁴	5 min. E.Z.	Schimmel
10⁴	10 ³	15 min. E.Z.	-
10⁴	10 ³	60 min. E.Z.	pilze
		10⁵ / ml	Kontrolle
	•		

17.	18.	Erfindung	Rezeptur
Milch-	Anisol 1	- Beispiele -	
säure 1	Ţ		
Т	Tannin 1		
Tannin 1	Τ		
T .	Benzylal-		
Benzylaì-	kohol 88		
kohol 2 T	Т		
10²	10 ³	5 min. E.Z.	Gesamt-
10 ¹	10³	15 min. E.Z.	keimzahl
10 ¹	10 ³	60 min. E.Z.	

		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ²	10 ³	5 min. E.Z.	Entero-
10¹	10 ³	15 min. E.Z.	bakterien
10 ¹	10²	60 min. E.Z.	
		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ³	10 ³	5 min. E.Z.	Entero-
10 ³	10 ³	15 min. E.Z.	kokken
10²	10⁴	60 min. E.Z.	
		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ¹	10²	5 min. E.Z.	Lacto-
10 ¹	10²	15 min. E.Z.	bacille
10¹	10²	60 min. E.Z.	
		10 ⁵ / ml	Kontrolle
10 ¹	10 ³	5 min. E.Z.	Hefen
10 ¹	10²	15 min. E.Z.	
10 ¹	10²	60 min. E.Z.	
		10 ⁵ / ml	Kontrolle
10 ¹	10²	5 min. E.Z.	Schimmel
10 ¹	10 ¹	15 min. E.Z.	_
10¹	10 ¹	60 min. E.Z.	. pilze
		10 ⁵ / ml	Kontrolle
			I

	40. T 0. T.	F.5. J	T
20. Tannin 3 T	19. Tannin 3 T	Erfindung	Rezeptur
Benzylalkohol 1	Benzylalkohol 1	- Beispiele -	
т т	Т	1e	
Glycerin 96 T	Wasser 96 T		
10 ³	10 ³	5 min. E.Z.	Gesamt-
10 ³	10 ³	15 min. E.Z.	keimzahl
10²	10 ³	. 60 min. E.Z.	
		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10²	10 ³	5 min. E.Z.	Entero-
· 10²	10²	15 min. E.Z.	bakterien
10²	10²	60 min. E.Z.	
		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ³	10 ³	5 min. E.Z.	Entero-
10 ³	10 ³	15 min.,E.Ż.	kokken
10²	10 ³	60 min. E.Z.	
		10 ⁸ / ml	Kontrolle
10 ³	10 ³	5 min. E.Z.	Lacto-
10²	10 ³	15 min. E.Z.	bacille
10²	10 ³	60 min. E.Z.	
		10 ⁵ / ml	Kontrolle
10⁴	10⁴	5 min. E.Z.	Hefen
10 ³	10⁴	15 min. E.Z.	
10³	10 ³	60 min. E.Z.	
·		10 ⁵ / ml	Kontrolle

10 ³	10 ³	5 min. E.Z.	Schimmel
10 ³	10 ³	15 min. E.Z.	-
10²	. 10 ³	60 min. E.Z.	pilze
		10 ⁵ / ml	Kontrolle

Ansprüche

- Additiv zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von
 mikrobiell verderblichen Produkten, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Gemisch ist, das
 - a) Polyphenol und
 - b) wenigstens einen GRAS-Aroma-Alkohol oder
 - c) Benzylalkohol und

20

- d) wenigstens einen weiteren GRAS-Aroma-Alkohol, enthält, wobei das Mischungsverhältnis der Komponenten a) zu b) bzw. c) zu d) jeweils zwischen 1:1 bis 1:10.000 und 10.000:1 bis 1:1, vorzugsweise zwischen 1:1 bis 1:1000 und 1000:1 bis 1:1 liegt.
- 2. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das die Komponenten a) bis d) im Gemisch mit wenigstens einem weiteren einwertigen oder mehrwertigen Alkohol mit 2 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 7 C-Atomen vorliegt.
 - 3. Additiv nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv wenigstens eine
 organische Säure und/oder wenigstens eines von deren
 physiologischen Salzen mit 1 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 10
 C-Atomen enthält
 - 4. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3 ,

dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv als Komponente e) - k) Phenole, Acetate, Ester, Terpene, Acetale und/oder ätherische Öle enthält.

5 5. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv als Komponente I) einen Lösungsvermittler, insbesondere Glycerin, Propylenglycol, Wasser, Speiseöle, Fette enthält.

10

- 6. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
 dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Komponenten a) zu
 b) sowie c) zu d) zwischen 1:1 bis 1:100 und 100:1 bis 1:1 liegt.
- 7. Additiv nach Anspruch 2,
 dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der
 Komponenten a), b), c) und/oder d) zu den weiteren Alkoholen jeweils
 zwischen 1:1 und 1:10.000 oder 10.000:1 und 1:1, vorzugsweise
 zwischen 1:1000 bis 1:1 oder 1:1 bis 1:1000 liegt.

20

- 8. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungsverhältnis der Komponenten a) oder c) zu den Komponenten b), d), e), f), g),h), i), j), k), l) jeweils zwischen 1:1 bis 1:10.000 und 10.000:1 bis 1:1, vorzugsweise zwischen 1:1 bis 1:1000 und 1000:1 bis 1:1 liegen.
- 9. Verfahren zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten

25

dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.

- 10. Verfahren nach Anspruch 9,
- dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 1 ppm bis
 10 Gew.% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.
- 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10,
 dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 0,001
 Gew.% bis 0,5 Gew.% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.
- 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11,
 dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 0,002
 15 Gew.% bis 0,25 Gew.% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.
 - 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12,

 dadurch gekennzeichnet, daß vor, nach oder während des Prozesses

 zur Herstellung, Verarbeitung oder Verpackung der Produkten deren

 Oberflächen und/oder deren Umgebung, insbesondere die

 Umgebungsluft und/oder die Oberflächen der unmittelbar oder mittelbar

 mit den Produkten in Kontakt kommenden Geräte oder sonstige

 Materialien mit einem oder mehreren Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt

 werden, die vorzugsweise wenigstens zwei mikrobizid wirkende

 Aromastoffe enthalten.
 - 14) Verfahren nach Anspruch 13

dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßhilfsmittel in Mengen von 0,01 bis 5 g/kg, vorzugsweise 0,05 bis 2g/kg von Nahrungsmittel, bei Einsatz für die Umgebungsluft in Mengen von 0,001 bis 10 g/m³ Luft, und auf den Oberflächen von Geräten in Mengen von 0,000001g bis 0,1g/m³ eingesetzt wird.

15. Verwendung des Additivs nach einem der Ansprüche 7 bis 8 zur Verbesserunng der Haltbarkeit und/oder Stabilisierung mikrobiell verderblicher Produkte, insbesondere von Lebensmitteln und Kosmetika.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel anal Application No PCT/EP 98/03788

21.40			
IPC 6	SIFICATION OF SUBJECT MATTER A01N31/16 A01N31/04 A23L3	/349 A23L3/3472	A61K7/00
According	In Intermediated Date of Classification (IDC), or to both mediated state		
	to International Patent Classification (IPC) or to both national class SEARCHED	ssilication and IPC	
Minimum o	documentation searched (classification system followed by classif	(Ication symbols)	······································
IPC 6	AOIN AZ3L		
Document	ation searched other than minimum documentation to the extent t	hat such documents are included in the	e fields searched
Electronic	data base consulted during the international search (name of dat	a base and, where practical, search te	rms used)
,		A STATE OF S	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	· · ·	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
			TOTAL ST STORY 1 570.
Χ .	WO 96 29895 A (SCHÜR J. P.) 3 (see page 43, line 3 – page 47, claims	October 1996 last line;	1-14
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 353 (C-457), 18 No. & JP 62 126931 A (T. MASATOSHI 9 June 1987 see abstract	ovember 1987 !),	1
X .	GB 790 075 A (I. I. LUBOWE) 5 February 1958 see page 1, line 76 - line 89 see page 1, line 30 - line 54 see page 2, line 9 - line 23		1-3,5,6, 9,14
		-/	
		•	
	·		
<u> </u>	er documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members ar	e listed in annex.
	egories of cited documents :	"T" later document published after	the international filing date
'A" documer conside	nt defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	or priority date and not in concited to understand the princip invention	flict with the application but ple or theory underlying the
E" earlier de filing da	ocument but published on or after the international ate	"X" document of particular relevant	ce; the claimed invention
which is	nt which may throw doubts on priority claim(s) or s cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified)	cannot be considered novel o involve an inventive step when "Y" document of particular relevance."	n the document is taken alone
O" documer	nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involved with or	ve an inventive step when the ne or more other such docu-
other m P" documer later the	reals It published prior to the international filing date but an the priority date claimed	ments, such combination bein in the art. "&" document member of the same	
	ctual completion of theinternational search	Date of mailing of the Internation	
13	November 1998	20/11/1998	
lame and ma	nating address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5616 Patentiaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,		
	Fax: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	Guyon, R	

. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter anal Application No PCT/EP 98/03788

	N - 1 DOOLINGING CONSIDER TO DE CO. CONST.	PCT/EP 98	7 0 3 7 6 6
atagory *	Ition) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	·	Relevant to claim No.
	US 5 474 774 A (E. B. WALKER ET AL.) 12 December 1995 ysee column 1, line 10 - line 16 see column 1, line 45 - column 2, line 53	·	1,14
,Р	DE 196 17 278 A (CHRIST H.) 13 November 1997 see the whole document		1-14
	EP 0 103 878 A (LOTTERHOS H. W.) 28 March 1984 see the whole document		1-6,12, 14
	FR 2 228 434 A (L. L. DELPECH) 6 December 1974 see the whole document		1
	GB 172 993 A (R. L. MACKENZIE WALLIS) 12 December 1921 cited in the application see the whole document		1
			<u>.</u>
		·	
	<i>:</i>		
			• •

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

tnte onal Application No PCT/EP 98/03788

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9629895	Ä	03-10-1996	AU 5275096 A DE 19612340 A EP 0762837 A JP 10501445 T	16-10-1996 07-11-1996 19-03-1997 10-02-1998
GB 790075	Α		NONE	
US 5474774	A	12-12-1995	AU 2272695 A BR 9507188 A CA 2186377 A CN 1144485 A EP 0752871 A JP 9510972 T WO 9526197 A	17-10-1995 09-09-1997 05-10-1995 05-03-1997 15-01-1997 04-11-1997 05-10-1995
DE 19617278	Α	13-11-1997	NONE	
EP 103878	Α	28-03-1984	NONE	
FR 2228434	Α	06-12-1974	NONE	
GB 172993	A		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen PCT/EP 98/03788.

A. KLASS IPK 6	IFIZIERUNG DES AMMELDUNGSGEGENSTANDES A01N31/16 A01N31/04 A23L3/34	19 A23L3/3472 A61K	7/00
Nach der In	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssilikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 6	nter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo AO1N A23L	le) .	
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so		•
Während de	er internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	·	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweil erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 29895 A (SCHÜR J. P.) 3. Oktober 1996 siehe Seite 43, Zeile 3 - Seite 4 Zeile; Ansprüche	17, letzte	1-14
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 353 (C-457), 18. November 1987 & JP 62 126931 A (T. MASATOSHI), 9. Juni 1987 siehe Zusammenfassung		1
X	GB 790 075 A (I. I. LUBOWE) 5. Februar 1958 siehe Seite 1, Zeile 76 - Zeile 8 siehe Seite 1, Zeile 30 - Zeile 5 siehe Seite 2, Zeile 9 - Zeile 23	54	1-3,5,6, 9,14
	l tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu lehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere *A* Veröffe aber n *E* älteres Anmel *L* Veröffe scheln andere soll oo ausge *O* Veröffe eine B *P* Veröffe dem b	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den aligemeinen Stand der Technik deliniert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Idedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifetraft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ter die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	T* Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nicht kollidiert, sondern nicht eine des prinzips Theorie angageben ist. "X* Veröffentlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bede kann richt als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betr "Y* Veröffentlichung von besonderer Bede kann richt als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung mi Veröffentlichungen dieser Kategorie ir diese Verbindung für einen Fachman "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbe Absendedatum des internationalen Ri	nt worden ist und mit der ir zum Versändmis des der soder der Ihr zugrundeliegenden utung: die beanspruchte Erfindung ichung nicht als neu oder auf achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung keit beruhend betrachtet teiner oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und n nahellegend ist nPatenttamilie ist
	3. November 1998	20/11/1998	
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevolfmächtigter Bediensteter Guyon, R	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/03788

	·	T/EP 9	8/03788
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Categorie'	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden T	Teile	Betr. Anspruch Nr.
x	US 5 474 774 A (E. B. WALKER ET AL.) 12. Dezember 1995 siehe Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 16 siehe Spalte 1, Zeile 45 - Spalte 2, Zeile 53		1,14
(,P	DE 196 17 278 A (CHRIST H.) 13. November 1997 siehe das ganze Dokument		1-14
	EP 0 103 878 A (LOTTERHOS H. W.) 28. März 1984 siehe das ganze Dokument		1-6,12, 14
	FR 2 228 434 A (L. L. DELPECH) 6. Dezember 1974 siehe das ganze Dokument		1
	GB 172 993 A (R. L. MACKENZIE WALLIS) 12. Dezember 1921 1n der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument		1 .
1			
İ			
	•		
	·		
-			
	• •		,
1			
].			
			٠.
			·
	•		
		Ï	•

INTERNATIONALER RECHERCHENRERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentlamilie gehören

Inte males Aktenzeichen
PCT/EP 98/03788

					1 . 0 . , 2 .	30, 00, 00
	cherchenberich es Patentdokun		Datum der Veröffentlichung		litglied(er) der Patentlamilie	Datum der Veröffentlichung
WO	9629895	A	03-10-1996	AU DE EP JP	5275096 A 19612340 A 0762837 A 10501445 T	16-10-1996 07-11-1996 19-03-1997 10-02-1998
GB	790075	A		KEII	NE	
US	5474774	Α .	12-12-1995	AU BR CA CN EP JP WO	2272695 A 9507188 A 2186377 A 1144485 A 0752871 A 9510972 T 9526197 A	17-10-1995 '09-09-1997 05-10-1995 05-03-1997 15-01-1997 04-11-1997 05-10-1995
DE	19617278	Α	13-11-1997	KEIN	YE	
EP :	103878	Α	28-03-1984	KEIN	YE	
FR 2	2228434	A	06-12-1974	KEIN	YE	
GB :	172993	Α		KEIN	VE	